

PAT-NO: JP401148712A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01148712 A

TITLE: PRODUCTION OF SUPERCONDUCTOR

PUBN-DATE: June 12, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
MATSUSHITA, YOSHIFUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI ELECTRIC CORP	N/A

APPL-NO: JP62308207

APPL-DATE: December 4, 1987

INT-CL (IPC): C01G003/00, C04B035/00 , H01B013/00 , H01L039/24  
, H01B012/02

US-CL-CURRENT: 505/742, 505/951

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a superconductor having high superconductivity by disposing a porous first electrode, an oxygen ion conductor, and a porous

second electrode on a superconducting member, and feeding oxygen while impressing a DC voltage across the both electrodes.

CONSTITUTION: An oxygen ion-electron mixed conductor comprising  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CO}_{1-x}\text{O}_3$ , an oxygen ion conductor consisting of yttria-stabilized zirconia, and the oxygen ion-electron mixed conductor are sputtered successively on a superconducting member 1 consisting of at least Y or a rare earth element, Ba or another alkaline earth element, and  $\text{Cu}_2\text{O}$ , and the superconducting member is covered by the porous first electrode 2, the oxygen ion conductor 4, and the porous second electrode 3. Then, the electrode 2 and 3 are connected with a lead wire 8, a switch 7, and a DC power source 6. After impressing a DC voltage while arranging the electrode 2 to a + side and the electrode 3 to a - side and feeding oxygen to the superconducting member 1, the power source 6, the switch 7, and the lead wire 8 are removed, and the circumference of the superconducting member 1 is covered with an insulating material 5.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平1-148712

⑤Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	④公開 平成1年(1989)6月12日
C 01 G 3/00	ZAA	7202-4G	
C 04 B 35/00	ZAA	7412-4G	
H 01 B 13/00	HCU	Z-8832-5E	
H 01 L 39/24	ZAA	Z-8728-5F	
// H 01 B 12/02	ZAA	8623-5E	審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑥発明の名称 超電導体の製造方法

⑦特願 昭62-308207

⑧出願 昭62(1987)12月4日

⑨発明者 松下 嘉文 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
伊丹製作所内

⑩出願人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑪代理人 弁理士 大岩 増雄 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

超電導体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 少くともイットリウム (Y) または希土類元素、およびバリウム (Ba) または他のアルカリ土類元素、ならびに銅 (Cu) を含有する超電導体の製造方法において、超電導部材上に多孔性の第1の電極を配し、上記第1の電極上に酸素イオン伝導体を配置し、上記第2の電極上に多孔性の第2の電極を配置して、上記両電極間に直流電圧を印加することによって、上記超電導部材に酸素を供給した後、絶縁物で被覆したことを特徴とする超電導体の製造方法。

(2) 第1の電極が酸素イオン電子混合伝導体であることを特徴とする特許請求範囲第1項記載の超電導体の製造方法。

(3) 第1の電極がペロブスカイト型酸化物の酸素イオン電子混合伝導体であることを特徴とする特許請求範囲第1項記載の超電導体の製造方法。

(4) 酸素イオン伝導体である酸化物イオン伝導体が、イットリウム安定化ジルコニア (YSZ)  $Zr_{1-x}Y_xO_{1-\frac{x}{2}}$  であること特徴とする第1項から第3項のいずれかに記載の超電導体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は超電導体の製造方法に関する。最近、イットリウム (Y) - バリウム (Ba) - 銅 (Cu) - 酸素 (O) からなる超電導体 (以下、「YBCO 超電導体」という) は JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, VOL. 26, NO. 4, APRIL, 1987, PP. L 329 - L 331 に示されているように、臨界温度 (以下、「T<sub>c</sub>」という) が 77K (K は絶対温度を表す) を越えることが見い出され、ショセフソン素子を用いたコンピュータをはじめ、その他広い分野に応用されようとしている。

## 〔従来の技術〕

従来は、「工業材料」第35巻、第12号 (1987年8月臨時増刊号) の第50頁から第54頁に示され

ているように、YBCO超電導体の線材化は銀をはじめとする金属管に、YBCO粉末を詰め込み、加工によって線あるいはテープにした後、熱処理するものがあつた。

[発明が解決しようとする問題点]

YBCO超電導体は高温では酸素を放出し、冷却すると酸素を吸収する。そして、斜方晶で酸素含有量の多いものは良好な超電導特性を有することが、「第1回新物質研究懇談会研究発表会予稿集」第1巻、第1号（昭和62年8月6日開催）の第9頁から第14頁に記載されている。即ち、 $T_c$ が高く、超電導転移温度の温度巾（ $\Delta T_c$ ）の小さいものが得られるが、金属管にYBCO粉末を詰め込むことによる従来の製造方法では、製造工程中にYBCO中の酸素が金属管と反応するため、YBCO超電導体の酸素含有量が所定の値（ $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ の $y$ を0.3以下）からはずれ、良好な超電導特性を有しなくなったり、減った酸素を補給するため酸素雰囲気中における長時間のアニールを要するという欠点があつた。

酸素分圧を $P_2$ とすると第1の電極側と第2の電極側の間で(2)式に示すネルンストの式が成り立つ。

$$E = E_0 + A \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここにEは端子電圧、 $E_0$ は標準電極電位、Aは定数である。ある温度Tにおいて、端子電圧を制御することによって $P_2$ と $P_1$ の分圧比を任意に変えることができる。このように(2)式の平衡関係を制御することによって(1)式のYBCO超電導体中の酸素含有量を制御できる。

[発明の実施例]

以下、この発明の一実施例を図について説明する。第1図において、(1)は高温超電導部材で、線状のYBCOである。(2)(3)はそれぞれ第1の電極および第2の電極で、「固体アイオニクス」工藤徹一・笛木和雄著、講談社、第95頁から第100頁に記載されている $La_{1-x}Sr_xCo_{1-x}O_3$ のペロブスカイト型酸化物の酸素イオン電子混合導電体である。(4)は酸素イオン伝導体で、イットリア安定化ジルコニア（YSZ） $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\frac{x}{2}}$ である。(5)は絶縁物で、α-アルミナである。(6)は直流電源で、第

この発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、特性向上因子である酸素をYBCO内に補給し、所定の酸素含有量を有し、良好な超電導特性を示す超電導体の製造方法を提供する。

[問題点を解決するための手段]

この発明に係る超電導体の製造方法は、YBCOの超電導部材上に多孔性の第1の電極を配置し、さらに酸素イオン伝導体および多孔性の第2の電極を順次積層し、両電極間に直流電圧を印加して超電導部材に酸素を供給した後、絶縁物で被覆するようにしたものである。

[作用]

YBCO超電導体の組成が、 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  ( $y < 0.3$ ) のもので斜方晶のものが高い臨界温度（90K級）を有する良好な超電導体である。

YBCO超電導体中の酸素含有量は(1)式により決定される。

$$YBa_2Cu_3O_7 = YBa_2Cu_3O_{7-y} + \frac{y}{2} O_2 \quad \dots \dots \dots (1)$$

第1の電極側の酸素分圧を $P_2$ 、第2の電極側の

1の電極が(+)側になるように印加する。(7)はスイッチ、(8)はリード線である。

次に、この線材の製造方法について説明する。

YBCOの粉末を線状に圧縮成形し、酸素イオン電子混合導電体である $La_{1-x}Sr_xCo_{1-x}O_3$ 、酸素イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニア、 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-x}O_3$ と順次スパッタし、線状の超電導部材(1)のまわりを第1の電極(2)、酸素イオン伝導体(4)、第2の電極(3)で被覆する。

次に、第1の電極(2)と第2の電極(3)にリード線(8)を接続する。リード線(8)をスイッチ(7)、直流電源(6)に接続し、第1の電極(2)を(+)、第2の電極(3)を(-)となるようにする。スイッチ(7)をONにすると第1の電極(2)から酸素イオン伝導体(4)を介して第2の電極(3)に向って電流が流れれる。

YBCO粉末の焼結を酸素ガス雰囲気中で行なうことにより、YBCO超電導体(1)の内部には、次のように酸素が供給され、線材の酸素含有量が所定の値に保たれる。線材周囲の酸素は、第2の電極(3)上で直流電源(6)から電子を受けとつて酸素イオ

ンとなり、酸素イオン伝導体(4)中を第1の電極(2)へ向つて移動する。第1の電極(2)上で電子を放出した酸素は、YBCO超電導体である線材の中へ移行する。

焼結後の酸素雰囲気下のアニール時も同様に超電導部材(1)と第1の電極(2)の界面で超電導体中への酸素補給が行われる。

このようにして、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $y \leq 0.3$ ) の組成を有するYBCO超電導線材を得たのち、電源(6)、スイッチ(7)、リード線(8)を系外にははずし、上記線状物質の周囲を絶縁物で被覆し(この場合はアルミニウムをスパッタ成膜する)、被覆化を完了する。

上記実施例では、第1の電極として $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_8$  のペロブスカイト型酸化物の酸素イオン電子混合導電体を用いた場合について説明したが、多孔性の白金であつても同様の効果を得る。又、YBCO超電導体の例について述べたが、Yを希土類元素、例えばランタン(La)、ジスプロシウム(Dy)、エルビウム(Er)に代えたもの、あるいは

は、Baを他のアルカリ土類金属、例えばストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)に代えたものにも適用できる。

上記実施例では超電導部材が線材のものについて説明したが、シートあるいはテープ状のものについても同様の効果が期待される。この場合、電極の形成は一面のみ、両面ともあるいは側面も含めて全面に形成しても同様の効果が期待される。

#### [発明の効果]

以上のように本発明によれば、超電導部材の特性因子である酸素を所定の含有量に保ちながら焼結を行なつて、良好な超電導体を製造できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は本発明の超電導体の製造方法を示した説明図である。図において、(1)は超電導部材、(2)(3)はそれぞれ第1の電極、第2の電極、(4)は酸素イオン伝導体、(5)は絶縁物、(6)は直流電源である。

代理人 大岩増雄

